

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-335278

(43)Date of publication of application : 25.11.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 4/02
// H01M 4/62

(21)Application number : 2003-129799

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.05.2003

(72)Inventor : TSUDA TAKUYA
TOKUNO JUNICHI

**(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE SUBSTANCE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary battery excellent in thermal stability.

SOLUTION: The positive electrode active substance for a nonaqueous electrolyte secondary battery has at least a laminar crystalline lithium-transition metal compound oxide. The lithium-transition metal compound oxide is in a state of particles, and at least the surface of the particles contains lithium borate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE LEFT BLANK

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-335278

(P2004-335278A)

(43) 公開日 平成16年11月25日(2004.11.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/58	HO 1 M 4/58	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/02	HO 1 M 4/02	C
// HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	Z

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-129799 (P2003-129799)	(71) 出願人	000226057
(22) 出願日	平成15年5月8日(2003.5.8)		日亜化学工業株式会社
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
		(74) 代理人	100080159
			弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100112645
			弁理士 福島 弘薫
		(74) 代理人	100114384
			弁理士 高見 憲
		(72) 発明者	津田 拓也
			徳島県阿南市上中町岡491番地100
			日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 熱安定性に優れる非水電解液二次電池用正極活物質の提供。

【解決手段】 少なくとも層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、
前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にホウ酸リチウムを有する、非水電解液二次電池用正極活物質。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、
前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にホウ酸リチウムを有する、非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記ホウ酸リチウムの量は、前記リチウム遷移金属複合酸化物と前記ホウ酸リチウムの合計に対して、10～600ppmである、請求項1に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

10

【請求項 3】

前記ホウ酸リチウムは、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウムおよびペルオクソホウ酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記リチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂線方向の結晶子径は400～1000Åである請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表される請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

20

【請求項 6】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表される請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

30

【請求項 7】

前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} Z_v O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、ZはNi、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、vは0 < v ≤ 0.05を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表される請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

40

【請求項 8】

比表面積は0.2～3m²/gである請求項1～7のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【請求項 9】

体積基準の粒子径が50μm以上の粒子の割合は、全粒子の10体積%以下である請求項1～8のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、モバイル電子機器等に好適に用いられるリチウムイオン二次電池等の非水電解

50

液二次電池に用いられる正極活物質に関する。詳しくは、熱安定性に優れる正極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池等の非水電解液二次電池は、携帯電話やノート型パソコンに代表されるモバイル電子機器の電源として広く利用されている。また、最近では電気自動車用バッテリー等の大容量の電源への応用が期待されている。従来、非水電解液二次電池の正極活物質としては、コバルト酸リチウムに代表される層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物 (LiMO_2 (式中、Mは遷移金属元素を表す。)) が用いられている。

【0003】

しかしながら、非水電解液二次電池が充電時に高温下におかれると、正極活物質の結晶の転移または分解に伴い、リチウム遷移金属複合酸化物から酸素が放出されることがある。この酸素は非水電解液を酸化燃焼させ、電池の安全性に重大な影響を及ぼす。したがって、正極活物質には、熱安定性の向上が望まれている。

【0004】

特許文献1には、金属複合酸化物 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_{1-y} \text{O}_2$ 中のニッケルまたはコバルトの一部がホウ素で置換された構造を有するホウ素含有金属複合酸化物である $\text{Li}_x \text{B}_y \text{Ni}_z \text{Co}_w \text{O}_a$ (ただし、 $0 < x < 1.3$ 、 $y > 0$ 、 $0 \leq w < z$ 、 $y + z + w = 1$ 、 $1.8 \leq a \leq 2.2$ である。) を正極活物質として使用することが記載されている。そして、ホウ素の導入により電解液との反応開始温度が高くなり、内部短絡等が起こった場合でも、異常発熱しにくく信頼性(安全性)が高くなることが記載されている。

また、特許文献2には、正極活物質として、 $\text{Li}_w \text{Ni}_x \text{Co}_y \text{B}_z \text{O}_2$ (ただし、 x, y, z, w は $0.05 \leq w \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq x \leq 0.995$ 、 $0.005 \leq z \leq 0.20$ 、 $x + y + z = 1$ なる条件を満たす) で表されるリチウム含有複合酸化物が記載されている。そして、この正極活物質により、高温環境下においても、高容量が維持され、かつ、良好なサイクル特性を発揮する非水電解液二次電池が得られることが記載されている。

【0005】

しかしながら、これらの正極活物質は、未だ十分な熱安定性があるとはいえなかった。また、ホウ素の導入により放電電圧が低下し、エネルギー密度が低くなるという問題もあった。

【0006】

【特許文献1】

特開平6-275275号公報

【特許文献2】

特開平8-45509号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、熱安定性に優れる非水電解液二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、正極活物質に用いられる層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に、特定量のホウ酸リチウムを存在させることにより、該正極活物質を用いた非水電解液二次電池の熱安定性が極めて優れたものになることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、本発明は、以下の(1)～(9)を提供する。

【0010】

10

20

30

40

50

(1) 少なくとも層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する非水電解液二次電池用正極活物質であって、前記リチウム遷移金属複合酸化物は、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にホウ酸リチウムを有する、非水電解液二次電池用正極活物質。

【0011】

(2) 前記ホウ酸リチウムの量は、前記リチウム遷移金属複合酸化物と前記ホウ酸リチウムの合計に対して、10～600ppmである、上記(1)に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0012】

(3) 前記ホウ酸リチウムは、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウムおよびペルオクソホウ酸リチウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(1)または(2)に記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0013】

(4) 前記リチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂線方向の結晶子径は400～1000Åである上記(1)～(3)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0014】

(5) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95≤x≤1.10を満たす数を表し、yは0.1≤y≤0.9を満たす数を表し、zは0.1≤z≤0.9を満たす数を表し、wは1.8≤w≤2.2を満たす数を表す。)で表される上記(1)～(4)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0015】

(6) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、Ni、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95≤x≤1.10を満たす数を表し、yは0.1≤y≤0.9を満たす数を表し、zは0.1≤z≤0.9を満たす数を表し、wは1.8≤w≤2.2を満たす数を表す。)で表される上記(1)～(4)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0016】

(7) 前記リチウム遷移金属複合酸化物は、一般式 $Li_x Ni_y Co_z X_{(1-y-z)} Z_v O_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、ZはNi、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、xは0.95≤x≤1.10を満たす数を表し、yは0.1≤y≤0.9を満たす数を表し、zは0.1≤z≤0.9を満たす数を表し、vは0<v≤0.05を満たす数を表し、wは1.8≤w≤2.2を満たす数を表す。)で表される上記(1)～(4)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0017】

(8) 比表面積は0.2～3m²/gである上記(1)～(7)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0018】

(9) 体積基準の粒子径が50μm以上の粒子の割合は、全粒子の10体積%以下である上記(1)～(8)のいずれかに記載の非水電解液二次電池用正極活物質。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の非水電解液二次電池用正極活物質(以下、単に「本発明の正極活物質」という。)は、少なくとも層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物を有する。

層状の結晶構造は、特に限定されず、例えば、層状岩塩構造、ジグザグ層状岩塩構造が挙げられる。中でも、層状岩塩構造が好ましい。

【0020】

リチウム遷移金属複合酸化物は、特に限定されず、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、クロム酸リチウム、バナジウム酸リチウム、マンガン酸リチウム、鉄酸リチウム、リチウム・ニッケル・コバルト複合酸化物、一般式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_z \text{X}_{(1-y-z)} \text{O}_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (以下「リチウム遷移金属複合酸化物(a)」という。)

Ni、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む、一般式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_z \text{X}_{(1-y-z)} \text{O}_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数

を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (以下「リチウム遷移金属複合酸化物(b)」という。)、一般式 $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Co}_z \text{X}_{(1-y-z)} \text{Z}_v \text{O}_w$ (式中、XはAlまたはMnを表し、ZはNi、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を表し、xは0.95 ≤ x ≤ 1.10を満たす数を表し、yは0.1 ≤ y ≤ 0.9を満たす数

を表し、zは0.1 ≤ z ≤ 0.9を満たす数を表し、wは1.8 ≤ w ≤ 2.2を満たす数を表す。) で表されるリチウム遷移金属複合酸化物 (以下「リチウム遷移金属複合酸化物(c)」という。) が挙げられる。

【0021】

中でも、携帯電話等に用いられる小型の非水電解液二次電池に用いられた場合に、優れた熱安定性を発揮する点で、上述したリチウム遷移金属複合酸化物(a)、リチウム遷移金属複合酸化物(b)およびリチウム遷移金属複合酸化物(c)が好ましい。

特に、上述したリチウム遷移金属複合酸化物(b)およびリチウム遷移金属複合酸化物(c)は、Ni、CoおよびXと同一でない、遷移金属元素ならびに周期表の2族、13族および14族の元素からなる群から選ばれる少なくとも1種の元素Zを含有することにより、サイクル特性および負荷特性が優れたものとなる。中でも、前記元素Zとして、マグネシウム、チタンおよびジルコニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素と、硫黄とを含有するのが好ましい。これらを含有すると、優れた熱安定性を損なうことなく、電池の膨張率が低減する。

また、特に、熱安定性および安全性が高い水準で要求される電動工具用の非水電解液二次電池に用いられた場合に、優れた熱安定性および安全性を発揮する点で、上述した各一般式におけるXがMnである各リチウム遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0022】

リチウム遷移金属複合酸化物は、(104)面の垂線方向の結晶子径が400 Å以上であるのが好ましく、600 Å以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、結晶構造が安定になり、その結果、熱安定性が優れたものとなり、また、放電容量が大きくなる。

また、リチウム遷移金属複合酸化物は、(104)面の垂線方向の結晶子径が1000 Å以下であるのが好ましく、900 Å以下であるのがより好ましい。

上記範囲であると、結晶性および組成均一性が高くなりすぎることがないため、過充電時においても、正極括物質の分解反応が一気に起こり電池の発火が生じることがない。

【0023】

ここで、「結晶子」は、単結晶を意味し、「(104)面の垂線方向の結晶子径」は、結晶子の(104)面の垂線方向の長さを意味する。

10

20

30

40

50

したがって、結晶子径が大きいほど、結晶性に優れ、結晶構造の歪みが少ないことになる。なお、本発明に用いられるような、層状の結晶構造のリチウム遷移金属複合酸化物においては、(104)面の垂線方向の結晶子径により、単位格子の配列の規則性の程度を示すことができる。

【0024】

リチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂線方向の結晶子径は、例えば、X線回折法により求めることができる。X線回折法で求められた(104)面に起因する回折ピークより、下記式(1)で表されるシェラーの式によって、結晶子径が算出される。

【0025】

$$D = K \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (1)$$

10

【0026】

上記式中、Dは結晶子の大きさ(Å)を表し、Kはシェラー定数(βを積分幅より算出した場合は、1.05)を表し、λはX線源の波長(CuKα1の場合は、1.540562 Å)を表し、βは結晶子の大きさによる回折線の広がり(度)を表し、θは回折角(度)を表す。

【0027】

本発明の正極活物質においては、上記リチウム遷移金属複合酸化物が、粒子であるとともに、少なくとも前記粒子の表面にホウ酸リチウムを有する。ホウ酸リチウムがリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在することにより、正極活物質と電解液との間で起こる副反応が抑制され、正極活物質の表面の構造が安定して、熱安定性が向上するものと考えられる。

20

【0028】

本発明において、ホウ酸リチウムはリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にどのような形で存在していても本発明の効果を発揮する。例えば、ホウ酸リチウムがリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の全体を被覆している場合であっても、ホウ酸リチウムがリチウム遷移金属複合酸化物の粒子表面の一部を被覆している場合であっても、熱安定性が向上する。

【0029】

また、ホウ酸リチウムは、少なくとも粒子の表面に存在していればよい。したがって、ホウ酸リチウムの一部が粒子の内部に存在していてもよい。この場合、粒子の内部に存在するホウ酸リチウムは、リチウム遷移金属複合酸化物の結晶構造中に取り込まれていてもよい。

30

【0030】

本発明においては、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面および内部に存在するホウ酸リチウムの量が、リチウム遷移金属複合酸化物とホウ酸リチウムの合計に対して、10～600 ppmであるのが好ましい。ホウ酸リチウムの量が好ましくは10 ppm以上、より好ましくは20 ppm以上、更に好ましくは50 ppm以上であると、熱安定性が優れたものとなる。ホウ酸リチウムの量が多すぎると、放電容量が低くなり、また、抵抗が増加するが、好ましくは600 ppm以下、より好ましくは200 ppm以下であると、これらの問題がない。

40

リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在するホウ酸リチウムの量は、リチウム遷移金属複合酸化物とホウ酸リチウムの合計に対して、8～570 ppmであるのが好ましい。ホウ酸リチウムの量が好ましくは8 ppm以上、より好ましくは18 ppm以上、更に好ましくは45 ppm以上であると、熱安定性が優れたものとなる。ホウ酸リチウムの量が多すぎると、放電容量が低くなり、また、抵抗が増加するが、好ましくは570 ppm以下、より好ましくは190 ppm以下であると、これらの問題がない。

【0031】

ホウ酸リチウムがリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面に存在しているかどうかは、種々の方法によって解析することができる。例えば、X線光電子分光法(XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy)、オージェ電子分光法

50

(AES: Auger Electron Spectroscopy) で解析することができる。

また、ホウ酸リチウムの定量は種々の方法を用いることができる。例えば、誘導結合高周波プラズマ (ICP: Inductively Coupled Plasma) 分光分析法、滴定法で定量することができる。

【0032】

本発明に用いられるホウ酸リチウムは、特に限定されないが、メタホウ酸リチウム (LiBO_2)、四ホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、五ホウ酸リチウム (LiB_5O_8) およびペルオクソホウ酸リチウム ($\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_5$) からなる群から選ばれる少なくとも1種であるのが好ましい。

中でも、工業的に安定して生産されており、かつ、安価である点で、四ホウ酸リチウムが好ましい。

【0033】

本発明の正極活物質は、比表面積が $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるのが好ましく、 $0.3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるのがより好ましく、 $0.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であるのが更に好ましい。上記範囲であると、正極活物質においてリチウムイオンを脱挿入する面積が十分に大きくなるため、界面抵抗が小さくなり、優れた負荷特性が得られる。

また、本発明の正極活物質は、比表面積が $3 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるのが好ましく、 $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるのがより好ましく、 $1 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下であるのが更に好ましい。上記範囲であると、電解液と接触する面積が十分小さくなるため、高温で保存した場合等においてガスの発生量が少なくなる。

【0034】

本発明の正極活物質は、体積基準の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が、全粒子の10体積%以下であるのが好ましい。上記範囲であると、粒子内におけるリチウムイオンの拡散抵抗が小さくなり、初期効率および負荷特性が優れたものとなる。

【0035】

正極活物質の比表面積および体積基準の粒子径が $50 \mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、例えば、窒素ガスを用いた定圧式 BET 吸着法により求めることができる。

【0036】

本発明の正極活物質は、製造方法を特に限定されないが、例えば、以下のようにして製造することができる。本発明の正極活物質に用いられるリチウム遷移金属複合酸化物が、コバルト、ニッケルおよびマンガンを含む場合を例に挙げて説明する。

【0037】

所定の組成比のコバルトイオンとニッケルイオンとマンガンイオンとを含む水溶液に、アルカリ溶液を加え、コバルトとニッケルとマンガンを沈殿させて、沈殿物を得る。

上記水溶液は、特に限定されず、例えば、コバルトとニッケルとマンガンのそれぞれの水に溶解する化合物 (例えば、塩) を水に溶解させて得ることができる。

コバルトの化合物としては、例えば、塩化コバルト、ヨウ化コバルト、硫酸コバルト、臭素酸コバルト、硝酸コバルトが挙げられる。中でも、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が好ましい。

ニッケルの化合物としては、例えば、塩化ニッケル、臭化ニッケル、ヨウ化ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、ギ酸ニッケルが挙げられる。中でも、 $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (式中、 n は、1、2、4、6 または 7 を表す。)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ が好ましい。

マンガンの化合物としては、例えば、塩化マンガン、チオシアン酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガンが挙げられる。中でも、 MgCl_2 、 MnSO_4 が好ましい。

アルカリ溶液としては、例えば、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液が挙げられる。

【0038】

ついで、得られた沈殿物をろ過し、水洗し、乾燥させた後、所定量のリチウム化合物およ

10

20

30

40

50

びホウ酸リチウムと混合し、空气中または弱酸化雰囲気中で焼成を行うことにより、粒子の表面にホウ酸リチウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物を得ることができる。リチウム化合物としては、例えば、炭酸リチウム、フッ化リチウム、水酸化リチウム、塩化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウム、酸化リチウム、過酸化リチウム、硝酸リチウム、酢酸リチウムが挙げられる。中でも、 Li_2CO_3 、 LiOH 、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 Li_2O 、 LiCl 、 LiNO_3 、 Li_2SO_4 、 LiHCO_3 、 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ が好ましい。

【0039】

ここで、沈殿物をリチウム化合物およびホウ酸リチウムと混合する際、更に、硫黄含有化合物、ハロゲン元素を含む化合物、ホウ素化合物等を加えて混合することもできる。硫黄含有化合物としては、例えば、硫化物、ヨウ化硫黄、硫化水素、硫酸およびその塩、硫化窒素が挙げられる。中でも、 Li_2SO_4 、 MnSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 MgSO_4 が好ましい。

ハロゲン元素を含む化合物としては、例えば、フッ化水素、フッ化酸素、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化リチウム、フッ化マンガン、塩化水素、塩酸、酸化塩素、フッ化酸化塩素、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化マンガン、酸化臭素、フルオロ硫酸臭素、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化マンガン、ヨウ化水素、酸化ヨウ素、過ヨウ素酸、ヨウ化アンモニウム、ヨウ化リチウム、ヨウ化マンガンが挙げられる。中でも、 NH_4F 、 NH_4Cl 、 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 MnF_2 、 MnCl_2 、 MnBr_2 、 MnI_2 が好ましい。

【0040】

焼成の温度は、 650°C 以上であるのが好ましく、 750°C 以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、未反応の原料が得られる正極活物質の中に残留することがなく、正極活物質としての特性が十分に発揮される。

また、焼成の温度は、 1100°C 以下であるのが好ましい。上記範囲であると、単位重量あたりの放電容量の低下、サイクル特性の低下、動作電圧の低下等の問題の原因となる副生成物が生成しにくい。

焼成の時間は1時間以上であるのが好ましく、6時間以上であるのがより好ましい。上記範囲であると、混合物の粒子間の拡散反応が十分に進行する。

また、焼成の時間は、24時間以下であるのが好ましく、12時間以下であるのがより好ましい。上記範囲であると、焼結による粗大粒子が生じにくい。

焼成の雰囲気としては、例えば、空気、酸素ガス；これらと窒素ガス、アルゴンガス等の不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0041】

その後、得られた粒子の表面にホウ酸リチウムを有するリチウム遷移金属複合酸化物を乳鉢、ボールミル、振動ミル、ジェットミル等により粉碎することもできる。これにより、所望の比表面積および粒度分布とすることができる。

【0042】

本発明の正極活物質は、リチウムイオン二次電池、リチウムイオンポリマー二次電池等の非水電解液二次電池に好適に用いられる。

非水電解液二次電池は、従来公知の非水電解液二次電池において、正極活物質を本発明の正極活物質とすればよく、他の構成は特に限定されない。以下、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明する。

【0043】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、 LiAl 合金、 LiSn 合金、 LiPb 合金が挙げられる。リチウムイオンを吸蔵放出可能な化合物としては、例えば、グラファイト、黒鉛等の炭素材料が挙げられる。

【0044】

電解液としては、作動電圧で変質したり、分解したりしない化合物であれば特に限定され

10

20

30

40

50

ない。

溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルホルメート、γ-ブチロラクトン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の有機溶媒が挙げられる。これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、四フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタン酸リチウム等のリチウム塩が挙げられる。

上述した溶媒と電解質とを混合して電解液とする。ここで、ゲル化剤等を添加し、ゲル状として使用してもよい。また、吸湿性ポリマーに吸収させて使用してもよい。更に、無機系または有機系のリチウムイオンの導電性を有する固体電解質を使用してもよい。

【0045】

セパレータとしては、例えば、ポリエチレン製、ポリプロピレン製等の多孔性膜等が挙げられる。

【0046】

本発明の正極活物質と、上述した負極活物質、電解液およびセパレータとを用いて、定法に従い、リチウムイオン二次電池とすることができる。

具体的には、本発明の正極活物質を用いて正極活物質層を帯状正極集電体の両面に形成させて構成した帯状正極と、負極活物質層を帯状負極集電体の両面に形成させて構成した帯状負極とを、帯状セパレータを介して積層した状態で複数回巻回させて、前記帯状正極と前記帯状負極との間に前記帯状セパレータが介在している渦巻型の巻回体を有するリチウムイオン二次電池とすることができる。

このようなリチウムイオン二次電池は、製造工程が簡単であるとともに、正極活物質層および負極活物質層の割れや、これらの帯状セパレータからのはく離が生じにくい。また、電池容量が大きく、エネルギー密度が高い。特に、本発明の正極活物質は熱安定性に優れるため、熱安定性に優れるリチウムイオン二次電池を得ることができる。

リチウムイオン二次電池の形状は、特に限定されず、円筒型、コイン型、角型、ラミネート型等とすることができる。

【0047】

本発明の正極活物質を用いた非水電解液二次電池の用途は特に限定されない。例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、ポケットパソコン、ノート型ワープロ、ポケットワープロ、電子ブックプレーヤ、携帯電話、コードレスフォン子機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、電気シェーバ、電動工具、電子翻訳機、自動車電話、携帯プリンタ、トランシーバ、ページャ、ハンディターミナル、携帯コピー、音声入力機器、メモ리카ード、バックアップ電源、テープレコーダ、ラジオ、ヘッドホンステレオ、ハンディクリーナ、ポータブルコンパクトディスク(CD)プレーヤ、ビデオムービー、ナビゲーションシステム等の機器の電源として用いることができる。

また、照明機器、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、冷蔵庫、オーブン電子レンジ、食器洗浄器、洗濯機、乾燥器、ゲーム機器、玩具、ロードコンディショナ、医療機器、自動車、電気自動車、ゴルフカート、電動カート、電力貯蔵システム等の電源としても用いることができる。

更に、用途は、民生用に限定されず、軍需用または宇宙用とすることもできる。

【0048】

【実施例】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

1. 正極活物質の作製

(実施例1～6)

硫酸コバルト、硫酸ニッケルおよび硫酸マンガンを含む水溶液に、炭酸水素アンモニウム水溶液を加えて沈殿させ、コバルト、ニッケルおよびマンガンの炭酸塩の沈殿物を得

10

20

30

40

50

た。この液をろ過して沈殿物を採取し、採取した沈殿物を水洗し、乾燥させた後、炭酸リチウムおよび種々の量の四ホウ酸リチウムと混合させた。得られた混合物を大気雰囲気中で900℃で11時間焼成した。得られた焼成物を乳鉢を用いて粉碎し、正極活物質を得た。

【0049】

(比較例1)

四ホウ酸リチウムを用いなかった以外は、実施例1～6と同様の方法により、正極活物質を得た。

【0050】

2. 正極活物質の性状

(1) 正極活物質の構成

実施例1～6および比較例1で得られた正極活物質について、ICP分光分析法を行った。

実施例1～6で得られた正極活物質は、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にホウ酸リチウムを有するものであった。リチウム遷移金属複合酸化物とホウ酸リチウムの合計に対するホウ酸リチウムの量は、第1表に示すとおりであった。

また、比較例1で得られた正極活物質は、 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物であった。

【0051】

また、実施例1～6および比較例1で得られた正極活物質について、粒子の表面に存在するホウ酸リチウムの量を測定した。具体的には、正極活物質2gと純水50mLとをシェーカーの中に入れて1時間かくはんし、得られた溶出液中のホウ酸リチウムをICP分光分析法により定量して求めた。結果を第1表に示す。

【0052】

(2) 正極活物質の比表面積および粒度分布

得られた正極活物質の比表面積および粒度分布を、窒素ガスを用いた定圧式BET吸着法により求めた。

正極活物質の比表面積は、いずれも $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ であった。また、正極活物質の体積基準の粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合は、いずれも0%であった。

【0053】

(3) 正極活物質のリチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂線方向の結晶子径
得られた正極活物質についてX線回折法を行った。X線回折法は、X線回折装置(RINT2500V、理学電気社製)を用い、X線源として $\text{Cu K}\alpha 1$ を用い、管電流100mA、管電圧40kVの条件で行った。X線回折法により得られたX線回折パターンを基に、上記式(1)で表されるシェラーの式から、正極活物質のリチウム遷移金属複合酸化物の(104)面の垂線方向の結晶子径を求めた。

正極活物質の結晶子径は、いずれも $800\text{ }\text{\AA}$ であった。

【0054】

3. 正極活物質の評価

(1) 放電容量および初期効率

上記で得られた各正極活物質について、試験用二次電池を作製して、初期放電容量、初期効率および熱安定性を以下のようにして評価した。

【0055】

試験用二次電池は以下のようにして作製した。

正極活物質の粉末90重量部と、導電剤となる炭素粉末5重量部と、ポリフッ化ビニリデンのノルマルメチルピロリドン溶液(ポリフッ化ビニリデン量として5重量部)とを混練してペーストを調製した。得られたペーストを正極集電体に塗布し乾燥させて正極板とした。得られた正極板を用い、負極がリチウム金属である試験用二次電池を作製した。

【0056】

10

20

30

40

50

(1) 初期放電容量および初期効率

試験用二次電池を用いて、放電負荷 0.2 C (なお、1 C は、1 時間で放電が終了する電流負荷である。)、充電電位 4.3 V、放電電位 2.85 V の条件で、放電を行い、初期放電容量を求めた。

また、試験用二次電池を用いて、4.3 V まで充電したときの充電容量を初期充電容量として、得られた初期放電容量の値を初期充電容量で除して、初期効率を求めた。

【0057】

(2) 熱安定性

試験用二次電池を用いて、定電流による充放電を行いなじませた。その後、一定電流の下で電池電圧が 4.3 V になるまで充電を行った。充電が完了した後、試験用二次電池から正極を取り出し、洗浄して乾燥させ、正極から正極活物質を削り取った。Al セルに、電解液に使用するエチレンカーボネート約 2 mg と、正極から削り取った正極活物質約 5 mg とを入れ、示差走査熱量を測定した。

示差走査熱量分析 (DSC: Differential Scanning Calorimetry) は、物質および基準物質の温度をプログラムに従って変化させながら、その物質と基準物質に対するエネルギー入力の違いを温度の関数として測定する方法である。低温部では温度が上昇しても示差走査熱量は変化しなかったが、ある温度以上では示差走査熱量が大きく増大した。この時の温度を発熱開始温度とした。発熱開始温度が高いほど熱安定性がよい。

【0058】

結果を第 1 表に示す。

第 1 表から、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にホウ酸リチウムを有する本発明の正極活物質 (実施例 1 ~ 6) は、リチウム遷移金属複合酸化物の粒子の表面にホウ酸リチウムを有しない場合 (比較例 1) に比べ、初期放電容量および初期効率を同等に維持しつつ、熱安定性が極めて優れることが分かる。

【0059】

【表 1】

第 1 表

	正極活物質の ホウ酸リチウ ムの量 (ppm)	正極活物質の 表面のホウ酸 リチウムの量 (ppm)	正極活物質の性能		
			初期放電 容量 (mAh/g)	初期効率 (%)	DSC 発熱 開始温度 (℃)
比較例 1	0	0	164.5	90.7	217.4
実施例 1	10	8	165.4	91.1	276.6
実施例 2	50	40	164.8	91.2	282.3
実施例 3	120	95	162.8	90.1	295.6
実施例 4	230	200	162.9	90.0	297.2
実施例 5	340	310	162.2	89.7	296.4
実施例 6	550	530	162.1	89.3	298.7

【0060】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の正極活物質を用いることにより、非水電解液二次電池の熱安定性を向上させることができる。これにより、従来達成することができなかった優れた電池特性のリチウムイオン二次電池を実用化することができ、種々の分野への応用が可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 得野 順一

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

Fターム(参考) 5H050 AA15 BA16 BA17 BA18 CA07 CA08 CA09 DA02 DA09 EA01
EA11 FA17 FA18 FA19 GA22 HA01 HA02 HA05 HA07 HA13

THIS PAGE LEFT BLANK